مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی
بهار ۱۳۹۲؛۵(۱):۴۵-۳۷

*Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*
*Spring2013;5(1): 37-45*

**مقاله پژوهشی**

# حذف هیومیک اسید از محیط های آبی توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون

*حامد بیگلری*[*1]*، فردوس کرد مصطفی پور*[2]*، احمد جنیدی جعفری*[3]*، ادریس بذرافشان*[4]

[1] کارشناس ارشد بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
[2] عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
[3] عضو هیئت علمی گروه بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
[4] عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت و عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
***نویسنده مسئول**: مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
پست الکترونیک:Hamed.biglari@gmail.com

**وصول: ۹۰/۷/۴اصلاح:۹۱/۵/۱ پذیرش:۹۱/۵/۲۵**

**چکیده**

***زمینه و هدف:*** *در فرآیند فنتون یون های فرو در یک محیط اسیدی ضمن واکنش با پراکسید هیدروژن، موجب تولید رادیکال های هیدروکسیل پر قدرت و اکسنده انواع آلاینده های آلی می شوند. این مطالعه با هدف بررسی کارائی فرآیند اکسیداسیون فنتون در حذف هیومیک اسید از محیط های آبی انجام گرفت.*

***مواد و روش کار:*** *در این مطالعه به منظور انجام آزمایشات ابتدا در یک ظرف بوکال ایزوله در برابر عبور نور با حجم مؤثر ۲ لیتر غلظت سولفات آهن ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ و غلظت هیومیک اسید تجاری ۲، ۴ و ۸ میلی گرم بر لیتر در pH ۲، ۳، ۴ و ۵ تنظیم می گردید. در ادامه اثر افزایش ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن بر کاهش غلظت هیومیک اسید از محیط آبی در زمان های اکسیداسیون ۵، ۱۰، ۲۰و ۴۰ دقیقه بر اساس روش سنجش پارامتر جانشین کربن آلی محلول توسط دستگاه TOC آنالایزور و بصورت دو بار تکرار بررسی شد.*

***یافته ها:*** *نتایج نشان داد که کمترین غلظت باقی مانده هیومیک اسید در نسبت۴۰به ۴ پراکسید هیدروژن به سولفات آهن در pH مساوی۳، غلظت اولیه ۲ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید و زمان اکسیداسیون۴۰ دقیقه، حدود ۰/۰۳۱ میلی گرم بر لیتر می باشد.*

***نتیجه گیری:*** *فرآیند فنتون قادر است غلظت هیومیک اسید را با میزان بالا از محیط های آبی کاهش دهد.*

***واژه های کلیدی:*** *هیومیک اسید، کربن آلی محلول، پراکسید هیدروژن، فرآیند فنتون*

**مقدمه**

کنترل عوامل میکروبی و بیماریزا امروزه از شایع ترین مشکلات مراکز تصفیه کننده آب آشامیدنی در سراسر جهان می باشد، به همین منظور امروزه کاربرد مواد گندزدا بخصوص مواد گندزدا با باقی ماند بالا در امور تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در میان این مواد، کُلر به عنوان یکی از مؤثر ترین و کارآمد ترین مواد با کاربردی به قدمتی در حدود ۱۰۰ سال می باشد [۱]. اما در دهه اخیر نگرانی هایی ناشی از افزایش غلظت فرآورده های جانبی گندزدایی سمی و سرطانزا از جمله تری هالو متان ها، هالو استیک اسید ها ناشی از واکنش ماده گندزدای کُلر با کربن آلی موجود در محیط آب آشامیدنی بوجود آمده است [۲]. در مطالعات مختلف اثرات نا مطلوب بهداشتی فرآورده ها جانبی گندزدایی از جمله تشکیل تومور در کبد و کلیه، نا باروری، کاهش تحرک اسپرم و آسیب به جنین، در حیوانات مواجهه یافته با فرآورده های جانبی فوق گزراش شده است [۳،۴]. در چندین مطالعه اپیدمیولوژیک نیز اثرات سوء بهداشتی تری هالو متان ها و هالو استیک اسید ها بر انسان ها نظیر اثرات حاد تولید مثلی، سمیت، سرطان زایی و جهش زایی، سرطان مثانه و کولون، اثرات سوء بر تولد و کاهش رشد نوزادان گزارش شده است [۵]. از اینرو سازمان بهداشت جهانی حداکثر مقدار مجاز وجود تری هالو متان ها را در آب آشامیدنی معادل ۱۰۰µg/l و سازمان محیط

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

زیست آمریکا نیز حداکثر مقدار مجاز وجود تری هالو متان ها و هالو استیک ها را در آب آشامیدنی بترتیب ۴۰µg/lو ۳۰µg/l، گزارش کرده اند [۶]. مواد هیومیک در منابع آب طبیعی با pH های بالاتر از ۲ در گستره غلظت ۲۰ µg/l الی ۳۰mg/l به حالت محلول و با بار منفی وجود دارند [۶]. بیش از ۶۰ درصد کربن آلی محلول موجود در منابع آبی را مواد هیومیکی و بیش از ۵۰ درصد کربن آلی ساختاری مواد هیومیکی را هیومیک اسید تشکیل می دهد [۷]. بار منفی مواد هیومیکی نقل و انتقال فلزات مختلف و عناصر دیگر همچون برم (افزایش سمیت و تشدید کننده تولید فرآورده های جانبی سمی) را افزایش می دهند [۸]. در روش فنتون یون فرو با نقش کاتالیست در یک محیط اسیدی ضمن واکنش با ماده پراکسید هیدروژن، موجب افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل با قدرت اکسندگی برابر ۲/۸ ولت می گردد [۹]. روش فنتون دارای مزایای از قبیل؛ پراکسید هیدروژن دوست دار طبیعت است و به سادگی به آب و اکسیژن تبدیل می گردد، معمول ترین کاتالیزگر مورد استفاده در روش فنتون یعنی یون فرو، ماده ای فراوان با سمیت کم و تصفیه پذیری ساده می باشد [۹،۵]، تولید فرآورده های جانبی سمی ضمن فرآیند فنتون در مقایسه با دیگر روش های اکسیداسیون به طور قابل ملاحظه ای کمتر است [۵]، سادگی بهره برداری و قابلیت حمل و نقل مواد آن [۹]، اشاره کرد. تا کنون در مطالعات گوناگون حذف آلاینده های مختلف توسط فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفته است، از جمله این مطالعات می توان مطالعه بیگلری و همکارانش در سال ۱۳۹۱ با عنوان حذف کربن آلی محلول از نمونه های آبی توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون [۵]، مطالعه موسوی و همکارانش در سال ۱۳۸۸با عنوان بررسی راندمان حذف دترجنت ها از آب توسط فرآیند فنتون [۱۰]، را نام برد. در این مطالعه نیز کارائی فرآیند اکسیداسیون فنتون در حذف هیومیک اسید تجاری از محیط های آبی بررسی شد.

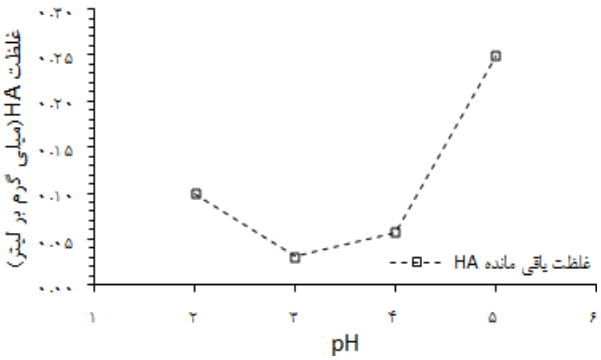
**روش کار**

ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از جمله هیومیک اسید، ناتریوم بی سولفید، هیدروکسید سدیم، اسید پرکلریک، سولفات آهن باستثناء پراکسید هیدروژن که ساخت ایران بود، همگی ساخت شرکت مرک آلمان بودند. برای شروع آزمایشات ابتدا غلظت های مشخص ۲، ۴ و ۸ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید (سیگما آلدریچ) از محلول مادر ۱ گرم بر لیتر به درون ظروف ارلن مایر ایزوله در مقابل عبور نور با حجم مؤثر ۲ لیتر، تزریق می شد و پس از افزودن غلظت های مشخص نمک آهن ۴، ۸، ۱۲، ۱۶ میلی گرم بر لیتر با استفاده از اسید پرکلریک و هیدرواکسید سدیم به ترتیب ۰/۱ و ۱ نرمال pH نمونه ها ۲، ۳، ۴ و ۵ تنظیم می گردید. سرانجام نمونه ها بر روی دستگاه همزن مغناطیسی با چرخش ثابت ۸۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند [۹]، و با توجه به مراحل آزمایش اثر افزایش مستقیم پراکسید هیدروژن در غلظت های۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف هیومیک اسید با برداشت نمونه های ۲۵ میلی لیتری در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ دقیقه پس از فیلتراسیون نمونه ها (µm ۰/۴۵ واتمن) با استفاده از روش سنجش پارامتر جانشین کربن آلی محلول بوسیله دستگاه سنجش کل کربن آلی (TOC Analyzer) مدل ANA TOC Series II مطابق با روش استاندارد B5310 عنوان شده در کتاب مرجع آزمایشهای آب و فاضلاب [۲۶]، در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان سال ۱۳۹۰ بررسی شد. جهت خنثی شدن اثر وجود احتمالی رادیکال های هیدروکسیل بلافاصله به نمونه ها معادل مول به مول ناتریم بی سولفید افزوده می شد. در تمامی آزمایشات یک نمونه شاهد و یک نمونه تکرار شده وجود داشت و همچنین به ازاء هر ۱۰ نمونه مورد آزمایش ۱ نمونه آب مقطر خالص و ۱ نمونه با غلظت معین کربن آلی محلول توسط دستگاه TOC آنلایزر جهت افزایش اعتبار داده های خروجی سنجش می گردید. در پایان راندمان حذف از مقایسه کربن آلی محلول موجود در نمونه شاهد و کربن آلی محلول باقی مانده در نمونه ها توسط نرم افزار Microsoft Office Excel 2007 محاسبه گردید.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

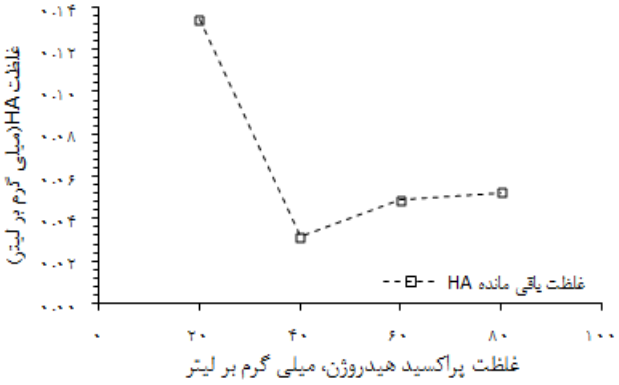
**یافته ها**

در این مقاله نتایج حاصل از تغییر پارامتر های pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو، زمان اکسیداسیون و غلظت اولیه هیومیک اسید بر کارائی فرآیند اکسیداسیون فنتون در هیومیک اسید از محیط های آبی بصورت ضرب تمامی متغیر ها در یکدیگر بررسی و ارائه شده است. لذا با توجه به حجم زیاد داده ها در این نوشتار تنها نتایج در برگیرنده متغیر های بهینه گزارش شده است. شکل ۱ غلظت هیومیک اسید باقی مانده را در pH های ۲، ۳، ۴ و ۵، غلظت هیومیک اسید اولیه ۲ mg/l، پراکسید هیدروژن ۴۰ mg/l و یون فرو ۴ mg/l و زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش pH، راندمان حذف کاهش یافته است بطوری که در pH ۵ غلظت هیومیک اسید باقی مانده ۰/۲۴۹ میلی گرم بر لیتر می باشد. همچنین بیشترین راندمان حذف در این شکل در pH ۳ با غلظت باقی ماند هیومیک اسید ۰/۰۳۱ میلی گرم بر لیتر حاصل شد.




شکل ۱: غلظت هیومیک اسید باقی مانده در pH های متفاوت
( [HA]= ۲ mg/l، [$H_2O_2$]= ۴۰mg/l، ۴ mg/l= [$Fe^{+2}$]، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه)

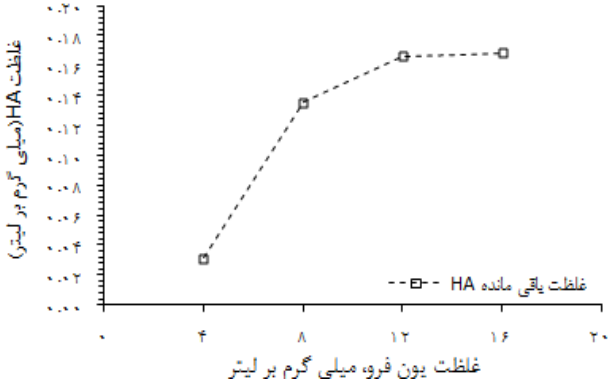
شکل ۲ غلظت هیومیک اسید باقی مانده در هنگام کاربرد غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن ۴۰، ۶۰، ۸۰ mg/l، ۲۰ و غلظت ثابت یون فرو ۴، غلظت هیومیک اسید اولیه ۲ mg/l، pH مساوی ۳ و زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، میزان حذف تا استفاده از غلظت۴۰ میلی گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن در حضور ۴ میلی گرم بر لیتر غلظت یون فرو افزایش و پس از آن میزان حذف کاهش یافته است. کمترین غلظت هیومیک اسید باقی مانده در این شکل با ۱/۹۶۸ mg/l کاهش در هنگام استفاده از غلظت اولیه پراکسید هیدروژن ۴۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شد.




شکل ۲: غلظت هیومیک اسید باقی مانده در زمان استفاده از غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن
( زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، pH= ۳، ۲ mg/l
[$Fe^{+2}$]= ۴ mg/l، [HA]= )

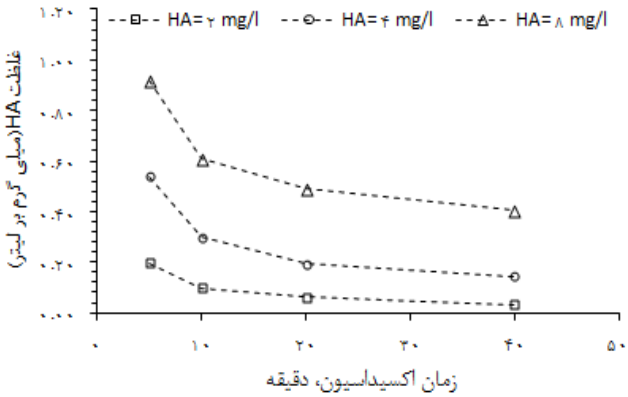
شکل ۳ غلظت هیومیک اسید باقی مانده در هنگام استفاده از غلظت های ۱۶، ۱۲، ۸، ۴ mg/l یون فرو در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن ۴۰ mg/l، هیومیک اسید اولیه ۲ mg/l، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و pH ۳ را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که غلظت بهینه یون فرو در هنگام استفاده از غلظت پراکسید هیدروژن ۴۰ میلی گرم بر لیتر، معادل ۴ میلی گرم بر لیتر با بیشترین کاهش غلظت هیومیک اسید معادل ۱/۹۶۸ mg/l می باشد. بررسی شکل ۳ نشان داد که در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن افزایش غلظت یون فرو موجب کاهش میزان حذف هیومیک اسید می گردد. کمترین میزان حذف هیومیک اسید، در غلظت ۱۶ mg/l معادل ۱/۸۳۱ mg/l حاصل شد.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]



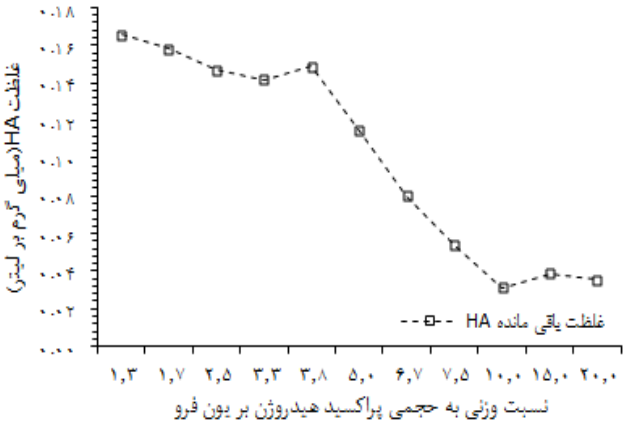

شکل ۳: غلظت هیومیک اسید باقی مانده در زمان استفاده از غلظت های مختلف یون فرو
( زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، pH= ۳، ۲ mg/l
$[H_2O_2]$= ۴۰mg/l ،[HA]=

شکل ۴ غلظت هیومیک اسید باقی مانده در هنگام استفاده از غلظت های اولیه ۸ mg/l، ۴، ۲ هیومیک اسید در غلظت ثابت یون فرو ۴ mg/l، پراکسید هیدروژن ۴۰ mg/l و pH ۳ در زمان های اکسیداسیون ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه را نشان می دهد. بررسی این شکل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید غلظت باقی مانده هیومیک اسید افزایش یافت و با گذشت زمان اختلاف میزان حذف بین غلظت های متفاوت هیومیک اسید کم شد بطوری که در زمان اکسیداسیون ۵ دقیقه اختلاف میزان حذف بین غلظت ۲ و ۸ میلی گرم معادل mg/l ۰/۷۲۱ و در زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه این اختلاف معادل mg/l ۰/۳۷۴ می باشد.




شکل ۴: غلظت هیومیک اسید باقی مانده در هنگام کاربرد غلظت های اولیه هیومیک اسید مختلف
( pH= ۳، $[H_2O_2]$= ۴۰ mg/l، $[Fe^{+2}]$= ۴ mg/l )

شکل ۵ غلظت هیومیک اسید باقی مانده در هنگام استفاده از نسبت های پراکسید هیدروژن ۶۰، ۸۰ mg/l، ۴۰، ۲۰ به یون فرو ۱۶ mg/l، ۱۲، ۸، ۴ در غلظت ثابت هیومیک اسید اولیه ۲ mg/l، pH ۳ و زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه نشان می دهد (تقسیم هر غلظت پراکسید هیدروژن بر هر یک از غلظت های یون فرو). بررسی این شکل نشان داد که غلظت هیومیک اسید تا نسبت ۱۰ به شدت کاهش یافته و پس از آن نسبتاً افزایش و تقریباً ثابت شده است. بیشترین میزان حذف در این شکل در هنگامی که نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو معادل۴۰ به ۴ بود معادل mg/l ۱/۹۶۸ و کمترین میزان آن معادل mg/l ۱/۸۳۱ حاصل شد.




شکل ۵: غلظت هیومیک اسید باقی مانده در نسبت های مختلف وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو
( زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه، pH= ۳، ۲ mg/l
$[H_2O_2]$= ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ mg/l ،[HA]=
۱۶ mg/l ،$[Fe^{+2}]$= ۴، ۸، ۱۲،

## بحث

کارائی فرآیند فنتون در حذف انواع آلاینده ها به چندین عامل مهم از جمله pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت یون فرو و غلظت اولیه ماده آلاینده وابسته می باشد [۱۱]. در این مطالعه نیز اثر هر یک از پارامتر های فوق بر عملکرد فرآیند فنتون در حذف ماده هیومیک اسید با ایفای نقش پیش ساز حدود ۶۰۰ نوع فرآورده جانبی گندزدایی سمی و سرطان زا مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]، در ادامه بر یافته های این مطالعه بحث شده است.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

**بررسی اثر pH:**

پیشرفت تمامی واکنشها در فرآیند فنتون، بصورت قابل توجهی تحت تأثیر pH محیط می باشند [۱۱]. در مطالعه یانیو[1] و همکارانش با عنوان حذف مواد هیومیکی از شیرابه زباله توسط فرآیند اکسیداسیون فنتون و الکتروکواگولاسیون گزارش شده است که علت کاهش راندمان حذف مواد آلی در pH های بالاتر از ۵ تبدیل فرم یون فرو به یون فریک است که موجب کاهش تولید رادیکال های هیدروکسیل در فرآید فنتون و در نتیجه کاهش راندمان حذف می گردد [۱۳]. در مطالعه هو[2] و همکارانش با عنوان هیومیک اسید واسط میان آهن آزاد شده در فریتین و ارتقاء مایعات پراکسیداسیون در محیط آزمایشگاه، گزارش شده است که بهترین بازه pH برای حذف مواد هیومیکی ۲ تا ۶ می باشد و علت آن را به قابلیت مواد آلی در کاهش فرم یون فریک به فرم یون فرو در محیط های آبی دانسته اند [۱۴]، در مطالعه پیگ ناتلو[3] و همکارانش با عنوان استفاده از فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته در تجزیه مواد آلی آلوده کننده بر پایه واکنش های فنتون و شیمی مرتبط با آن گزارش شده است که در pH های اسیدی واکنش بین پراکسید هیدروژن و یون فرو اتفاق می افتد که موجب تجزیه بسیاری از آلاینده های آلی می گردد [۱۵]. در pH های بالاتر از ۳ یون فریک به شکل $Fe(OH)_3$ رسوب کرده و پراکسید هیدروژن نیز به اکسیژن و آب تجزیه می شوند، علاوه بر تشکیل کمپلکس های یون فرو در pH های قلیائی و کاهش غلظت یون فرو، در محیط قلیائی از تشکیل مجدد یون فرو توسط واکنش بین $Fe^{+3}$ و $H_2O_2$ جلوگیری می شود. همچنین در محیط های قلیائی تشکیل عواملی همچون کربناتها موجب خاموش شدن رادیکال های هیدروکسیل می شوند [۱۶،۱۷].

در pH های کمتر از ۲ نیز با توجه به تشکیل گونه های کمپلکس $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ واکنش اکسیداسیون کاهش می یابد زیرا در مقایسه با گونه $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+2}$ واکنش کند تری با پراکسید هیدروژن دارند [۱۸]. pH های اسیدی تشکیل یون پایدار اکسینیوم $[H_3O_2]^+$ را افزایش می دهند، از طرف دیگر در حضور غلظت های بالای یون $H^+$ خاصیت الکترون دوستی پراکسید هیدروژن پایداری یون های اکسینیوم را افزایش می دهد و همچنین موجب کاهش واکنش پذیری پراکسید هیدروژن با یون های فرو می شوند [۱۸]. در این مطالعه بررسی شکل ۱ نشان داد که غلظت باقی مانده هیومیک اسید به سمت pH ۳ کاهش یافته و به کمترین میزان خود رسیده است و سپس غلظت باقی مانده هیومیک اسید به سمت pH ۵ افزایش یافته است، و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. لذا در این مطالعه pH های ۲، ۵، ۴ و ۳ به ترتیب از راست به چپ با غلظت باقی ماند هیومیک اسید کمتر pH کاربردی بهتری برای کاهش غلظت هیومیک اسید در محیط های آبی معرفی می گردد.

**بررسی اثر زمان اکسیداسیون:**

در مطالعه یانیو و همکارانش با عنوان حذف اکسیداسیون و انعقادی هیومیک اسید با استفاده از فرآیند فنتون گزارش شده است که با افزایش زمان واکنش حذف هیومیک اسید تا زمان مشخصی افزایش می یابد و پس از زمان فوق راندمان حذف به کندی پیش می رود، آنها در مطالعه خود زمان اکسیداسیون بهینه را ۱۲۰ دقیقه با کاربرد غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید، pH ۴، یون فرو ۴۰ میلی مول و پراکسید هیدروژن ۱۲۰ میلی مول در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد گزارش کرده اند [۱۸]. در این مطالعه بررسی شکل ۴ نشان داد که با گذشت مدت زمان اکسیداسیون به مرور غلظت باقی مانده هیومیک اسید نسبت به زمان اولیه اکسیداسیون کاهش یافته است. در فرآیند فنتون کربن آلی طی واکنش های اکسیداسیون و احیاء به کربن معدنی (غیر آلی) از جمله دی اکسید کربن در محیط آبی تبدیل شده [۱۹]، و دی اکسید کربن نیز خود مطابق با معادلات زیر به کربنات و بی کربنات تبدیل می شوند [۲۰].

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^-$$

در برخی از مطالعات عنوان شده است که تشکیل کربنات و بی کربنات در طی فرآیند فنتون مطابق معادلات زیر به عنوان خاموش کننده (Scavenger) رادیکال های هیدروکسیل عمل کرده و به مرور موجب کاهش راندمان

1 -Yanyu
2- Ho
3- Pignatello

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

حذف ناشی از حضور رادیکال های هیدروکسیل می شوند [۲۱].

$$OH^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}CO_3^-$$
$$OH^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}CO_3^-$$
$$H_2O_2 + {}^{\bullet}CO_3^- \rightarrow HCO_3^- + O_2^{\bullet}$$
$$O_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$$

در مطالعه ونگ[1] و همکارانش با عنوان تجزیه هیومیک اسید در محیط آب با استفاده از تابش پرتو فرابنفش و پراکسید هیدروژن، نیز به تشکیل کربنات و بی کربنات در طول زمان اکسیداسیون اشاره شده است [۲۲]. در این مطالعه نیز با گذشت زمان اکسیداسیون نرخ کاهش غلظت هیومیک اسید به مرور کاهش یافته است یکی از علل این اتفاق را می توان به حضور ترکیبات کربنات و بی کربنات خاموش کننده رادیکال های هیدروکسیل در طی فرآیند فنتون نسبت داد. در این مطالعه زمان اکسیداسیون ۱۰ دقیقه و ۴۰ دقیقه به ترتیب از راست به چپ به عنوان حداقل و حداکثر زمان اکسیداسیون بهینه معرفی می گردد.

**بررسی اثر غلظت پراکسید هیدروژن:**

کاربرد غلظت مناسب پراکسید هیدروژن در فرآیند فنتون نقش مهمی در حذف هیومیک اسید از محیط های آبی را ایفا می کند، کاربرد یون های فرو به تنهایی با توجه به اینکه رادیکال های هیدروکسیل تشکیل نخواهند شد اثر قابل اندازه گیری بر اکسیداسیون هیومیک اسید نخواهند داشت [۱۸]. در مطالعه یانیو و همکارانش با عنوان حذف هیومیک اسید از شیرابه زباله اماکن دفن زباله، توسط اکسیداسیون فنتون و انعقاد شیمیایی گزارش شده است که با کاربرد غلظت بالای پراکسید هیدروژن راندمان حذف هیومیک اسید با توجه به دو عمل خاموش شدن رادیکال هیدروکسیل و افزایش تولید OOH مصرف کننده رادیکال های هیدروکسیل به شدت کاهش می یابد [۱۳]. در مطالعه کریستین[2] و همکارنش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی توسط فرآیند فنتون و فتو-فنتون گزارش شده است که در غلظت ثابت یون فرو با افزایش پراکسید هیدروژن تا غلظت مشخصی راندمان حذف مواد آلی افزایش می یابد آنها کاربرد غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به یون فرو را بترتیب ۱۰ به ۱، ۲۰ به ۱ و ۵ به ۱ گزارش کردند [۲۳]. در مطالعه یانیو و همکارانش گزارش شده است که با کاربرد غلظت بالای پراکسید هیدروژن مطابق با معادله زیر:

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$

رادیکال های ($HO_2^{\bullet}$) بیشتری تولید می گردند که در مقایسه با رادیکال های $OH^{\bullet}$ تولیدی قدرت اکسندگی کمتری دارند [۱۸]. در این مطالعه نیز بررسی شکل ۲ نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا حد ۴۰ mg/l میزان حذف هیومیک اسید افزایش و سپس به سمت غلظت ۸۰mg/l میزان حذف به آرامی کاهش یافته است و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت ۴۰ mg/l پراکسید هیدروژن در حضور غلظت ۴ mg/l یون فرو، غلظت بهینه معرفی می گردد.

**بررسی اثر غلظت یون فرو:**

در مطالعات مختلف گزارش شده است که کاربرد غلظت های بالای یون فرو موجب خود خاموشی رادیکال های هیدروکسیل توسط یون های $Fe^{+2}$ شده و راندمان حذف آلاینده ها را کاهش می دهند [۱۹،۲۴]. در مطالعه کنگ[3] و هونگ[4] نیز با عنوان بررسی اثر عوامل مؤثر بر کارئی فرآیند فنتون گزارش شده است که افزایش بیش از اندازه غلظت یون فرو اثر باز دارندگی در تولید رادیکال های هیدروکسیل داشته و موجب کاهش سرعت و بازده تخریب مواد آلاینده هدف می شود [۲۵]. در برخی مطالعات دیگر گزارش شده است که کاربرد پراکسید هیدروژن به تنهایی تأثیر ناچیزی بر حذف آلاینده ها دارد بطوری که در مطالعه‌کیتیس[5] و همکارانش با عنوان حذف مواد آلی طبیعی با استفاده از فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از پراکسید هیدروژن و ذرات پامیس پوشیده شده از آهن گزارش شده است که کاربرد ۵۰ الی ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ماده پراکسید هیدروژن تنها ۷ درصد از غلظت اولیه کربن آلی محلول را کاهش داده است [۱۲]. در مطالعه یانیو و همکارانش غلظت ۰ تا ۲۴۰ میلی مول بر

1- Wang
2 -Christine
3- Kang
4 -Hwang
5- Kitis

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

حذف هیومیک اسید در غلظت ثابت ۱۶۰ میلی مول پراکسید هیدروژن، pH ۴ و زمان اکسیداسیون ۱۲۰ دقیقه مقدار بهینه آن را با راندمان حذف ۷۹ درصد بررسی شد، گزارش کرده اند که در شرایط فوق راندمان حذف تا کاربرد غلظت یون فرو ۶۰ میلی مول افزایش و کاربرد غلظت های بالا تر راندمان حذف کاهش یافته است [۱۸]. در این مطالعه بررسی شکل ۳ نشان داد که با افزایش غلظت یون فرو از ۴ به ۱۶ mg/l در غلظت ثابت پراکسید هیدروژن ۴۰ mg/l غلظت باقی مانده هیومیک اسید افزایش یافته است. در مطالعه یانیو و همکارانش نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو از ۰ تا ۱۰ بررسی و گزارش شده است که راندمان حذف پیوسته از نسبت ۰ تا نسبت ۱۰ افزایش داشته یافته است [۱۸]. در این مطالعه نیز بررسی شکل ۵ نشان داد که با افزایش نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن تا نسبت ۴۰ به ۴ نرخ کاهش غلظت هیومیک اسید بصورت خطی با شیب تند افزایش داشته است و پس از آن به آرامی کاهش یافته است، و این نتایج با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت یون فرو ۴ میلی گرم بر لیتر و نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو ۴۰ به ۴ بترتیب غلظت و نسبت بهینه معرفی می گردند.

**بررسی اثر غلظت اولیه هیومیک اسید:**

در بسیاری مطالعات اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر کارائی و توان عملکرد فرآیند مورد نظر مورد بررسی قرار گرفته است، در مطالعه الانانزه [1] و همکارانش گزارش شده است که در حضور غلظت بالای اولیه آلاینده مورد نظر، این مواد با پراکسید هیدروژن وارد واکنش شده و موجب کاهش قدرت اثر پراکسید هیدروژن و در نتیجه کاهش راندمان حذف در فرآیند می شوند [۲۱]. در مطالعه ای لیپزینسکا [2] و همکارانش با عنوان بررسی اثر مواد هیومیکی بر تصفیه پذیری فاضلاب ها در شرایط pH خنثی و اسیدی، گزارش شده است که مواد آلی در مراحل تجزیه خود ترکیباتی ثانویه ایجاد می کنند که در شکسته شدن حلقه های آروماتیک خود مؤثر واقع شده و با گذشت زمان به آرامی موجب افزایش راندمان حذف آلاینده تا مقدار مشخصی می شوند [۲۶]. در این مطالعه بررسی شکل ۴ نشان داد که نرخ کاهش غلظت هیومیک اسید در غلظت های اولیه مختلف به مرور با گذشت زمان اکسیداسیون به یکدیگر نزدیک شده اند. در این مطالعه نیز بررسی شکل ۴ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید در محیط فرآیند با ثابت ماندن کلیه پارامتر های بهینه مورد بررسی، غلظت باقی مانده هیومیک اسید با کابرد غلظت اولیه به ترتیب ۲، ۴ و ۸ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید افزایش یافته است، زیرا در تمامی محلول ها مقدار $H_2O_2$، $Fe^{+2}$ و pH یکسان بوده و در نتیجه تعداد رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده نیز در تمام نمونه ها برابر بوده است، از اینرو راندمان حذف در نمونه کم غلظت بیشتر بوده است و نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مطابقت دارد. در این مطالعه غلظت اولیه بهینه هیومیک اسید ۲ میلی گرم بر لیتر تعیین شد.

**نتیجه گیری**

در این مطالعه اثر پارامتر های pH، زمان اکسیداسیون، غلظت اولیه هیومیک اسید، غلظت پراکسید هیدروژن و یون فرو بر کاهش غلظت هیومیک اسید از محیط های آبی توسط فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد تنظیم نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن بر یون فرو یک پارامتر راهبردی و اقتصادی مهم و pH یک پارامتر کلیدی مهم در کنترل فرآیند فنتون می باشند. کمترین غلظت باقی مانده هیومیک اسید در شرایط بهینه pH ۳، نسبت وزنی به حجمی پراکسید هیدروژن به یون فرو ۴۰ به ۴، زمان اکسیداسیون ۴۰ دقیقه و در غلظت اولیه ۲ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید، حدود ۰/۰۳۱ میلی گرم بر لیتر حاصل شد. همچنین مشخص شد که کاهش غلظت هیومیک اسید با عدم حضور رادیکل های هیدروکسیل ناشی از عمل تجزیه ناشی از ترکیبات ثانویه حاصل از تجزیه اولیه هیومیک اسید می باشد. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان داد که فرآیند فنتون قادر است غلظت هیومیک اسید موجود در محیط های آبی را به میزان بالایی کاهش دهد.

1 -Al-Ananzeh
2 -Lipczynska

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

**تشکر و قدر دانی**

این مقاله حاصل طرح تحقیاتی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با کد ۲۱۴۶ می باشد؛ و بدینوسیله از مسئولین و همکاران محترم حوزه تحقیقات دانشگاه و همه افرادی که به نوعی در انجام این تحقیق مساعدت داشته اند، تشکر و قدردانی می گردد.

**References**

1. Golfinopoulos SK, Nikolaou AD, Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece, Desalination 2005; 176(1-3): p. 13–24.
2. Richardson SD, Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water, Trends Anal Chem 2003; 22(10): p. 666–884.
3. George MH, Olsen GR, Doerfler D, Moore T, Kilburn S, Deangelo A B, Carcinogenicity of bromodi chloro methane administered in drinking water to male F344/N rats and B6C3F1 mice, Toxicology 2002; 21(1-2): p. 219–230.
4. Hamidin N, Yu QJ, Connell DW, Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach, Water reaserch 2008; 42(13): p. 3263–3274[Persian].
5. Biglari H, Joneidi Jafari A, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Removal of Dissolved Organic Carbon from aqueous solution by Fenton Oxidation Process, Journal of Birjand University of Medical Sciences 2012; 19(1): p. 70-80 [Persian]
6. Qin JJ, Oo MH, Kekre KA, Knops F, Miller P, Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water, Separation Purification Techno 2006; 49(3): p. 295–298.
7. Karink BS, Davies, SH, Baumann MJ, Masten SJ, The effect of combined ozonation and filteration on disinfection by- product formation, Water research 2005; 39: p. 2839-2850.
8. Alborzfar M, Jonsson G, Gron VC, Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration, Water Res 1998; 32(10): p. 2983–2994.
9. Khodadadi DA, Shahmansouri A, Ganjidost H, Fenton Remediation of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) and Effects of Reaction Conditions on the Byproducts Formed, Water and waste water magazine 2009; 72: p. 36- 43. [Persian]
10.Mousavi SA, Mahvi AH, Mesdaghinia A, Nasseri S, Honari HR, Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water, J Water and Waste Water 2009; 72: p. 16-23 [Persian]
11.Emami F, Tehrani-Bagha AR, Gharanjig K, Influence of Operational Parameters on the Decolorization of an Azo Reactive Dye (C. I Reactive Red 120) by Fenton Process, Color science and technology 2010; 4: p. 105-114 [ Persian]
12.Kitis M, Kaplan SS, Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles, Chemosphere 2007; 68(10): p. 1846–1853.
13.Yanyu Wu, Shaoqi Zhou, Fanghui Qin, Huaping Peng, Yanglan Lai, Yiming Lin, Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation, Process Safety and Environmental Protection 2010; 88(4): p. 276–284.
14.Ho KJ, Liu TK, Huang TS, Lu FJ, Humic acid mediates iron release from ferritin and promotes lipid peroxidation in vitro: a possible mechanism for Humic acid-induced cytotoxicity, Arch Toxicol 2003; 77: p. 100–109.
15.Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, Crit Rev Environ Sci Technol 2006; 36(1): p. 81–84.
16.Kusic H, Bozic AN NL, Koprivanac N, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, Dyes Pigm 2007; 74(2): p. 380-387
17.Farrokhi M, Kouti M, Mousavi Gh R, Takdastan A, The Study on Biodegradability Enhancement of Landfill Leachate by Fenton Oxidation, Iran J, Health & Environ 2009; 2(2): p. 114- 123 [Persian]
18.Yanyu Wu, Shaoqi Zhou, Xiuya Ye, Rong Zhao, Dongyu Chen, Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2011; 379: p. 151–156.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

19.Neyens E, Baeyens, A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique,Hazardous Materials 2003; 98(1- 3): p. 33-50.
20.Larson TE, Buswell AM, Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations, American Water Works Association 1942; 13(11): p. 1667–1684
21.Al-Ananzeh NM, Oxidation processes: experimental study and theoretical investigations, [Disertation], Faculty of the Worcester Polytechnic Institude 2004: p. 445
22.Wang G S, HsiehST, Hong C S, Destruction of humic acid in water by UV light—catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, Water research 2000; 34(15): p. 3882- 3887.
23.Christine A, Murray Simon A, Parsons, Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo- fenton's processes, Chemosphere 2004; 54: p. 1017-1023.
24.Sun JH, Sun SP, Wang GL, Qiao LP, Degradation of Azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, Dyes Pigm 2007; 74(3): p. 647–652.
25.Kang YW, Hwang KY, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, Water Res 2000; 34(10): p. 2786–2790.
26.Lipczynska E, Kochany J, Effect of Humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, Chemosphere 2008; 73(5): p. 745–750.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

***Original Article***

# Removal of Humic acid from environmental aqueous by Fenton Oxidation Process

*Biglari H *[1], Kord Mostafapour F[2], Joneidi Jafari A[3], Bazrafshan E[4]*

[1] MSc environmental health and member of Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences: Hamed.biglari@gmail.com
[2] Promotion Research Center, academic member of Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[3] Academic member of Health department, School of medicine, Tarbiyat modarres University , Tehran, Iran Member of Health
[4] Promotion Research Center, academic member of Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

***Corresponding Author**: Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan,Iran
Email: Hamed.biglari@gmail.com*

***Abstract***

***Backgrounds and Objectives**: In Fenton process, ferrous ions reacted with peroxide Hydrogen and produce very active hydroxyl radicals and high potential that its can oxidation of organic compounds such as Humic acid. Thus, the present study aimed at surveying the amount of Humic acid removed from environmental aqueous by Fenton process.*

***Materials and Methods**: In this study several parameters, such as initial Humic acid (2, 4, 8 mg/l), pH (2, 3, 4, 5), Ferrous (4, 8, 12, 16 mg/l), $H_2O_2$ (20, 40, 60, 80 mg/l) and reaction time (5, 10, 20, 40 min) to removal of Humic acid from environmental aqueous in one-liter water containers were studied. Finally, the outcome of Humic acid removal was assessed by means of TOC analyzer.*

***Results:** it was revealed that the most removal of Humic acid from from environmental aqueous could be achieved (1.969 mg/l removed) when the pH was 3, ratio of Peroxide Hydrogen per ferrous was 40/4, oxidation time was 40 minutes and initial concentration was 2 mg/l.*

***Conclusion:** It was found Humic acid can be removed effectively by Fenton Oxidation process.*

***Key words**: Fenton process, Peroxide Hydrogen, Humic acid*

**Submitted:** 26 Sep 2011
**Revised:** 22 Jul 2012
**Accepted:** 15 Aug 2012

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]